

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

#3
29.08.03
REC'D 19 SEP 2003
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 7月 5日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-197671
[ST. 10/C]: [JP2002-197671]

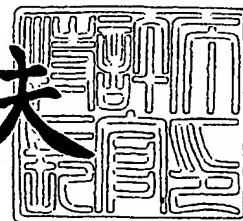
出 願 人
Applicant(s): 東京エレクトロン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 JPP021047

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01L 21/31

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 TBS 放送センター東
京エレクトロン株式会社内

【氏名】 西田 辰夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 TBS 放送センター東
京エレクトロン株式会社内

【氏名】 米川 司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 TBS 放送センター東
京エレクトロン株式会社内

【氏名】 鈴木 啓介

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 TBS 放送センター東
京エレクトロン株式会社内

【氏名】 佐藤 亨

【特許出願人】

【識別番号】 000219967

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代表者】 東 哲郎

【代理人】

【識別番号】 100090125

【弁理士】

【氏名又は名称】 浅井 章弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049906

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105400

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 被処理体の酸化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一度に複数枚の被処理体を収容できる処理容器内にて、表面に少なくとも窒化膜が露出している被処理体の表面を酸化する酸化方法において、

真空雰囲気下にて水酸基活性種と酸素活性種とを主体として用いると共に、プロセス圧力を 133 Pa 以下に設定し、且つプロセス温度を 400℃以上に設定して前記酸化を行なうようにしたことを特徴とする被処理体の酸化方法。

【請求項 2】 前記酸素活性種と前記水酸基活性種とを発生させるために、前記処理容器内に酸化性ガスと還元性ガスとをそれぞれ異なるガス供給系より別々に導入するようにしたことを特徴とする請求項 1 記載の被処理体の酸化方法。

【請求項 3】 前記酸化性ガスは O_2 と N_2O と NO と NO_2 よりなる群から選択される 1 つ以上のガスを含み、前記還元性ガスは H_2 ガスよりなり、前記処理容器内の H_2 ガスの濃度は 40% 以下であることを特徴とする請求項 2 記載の被処理体の酸化方法。

【請求項 4】 前記被処理体の表面は、窒化膜とシリコンが共に露出していることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の被処理体の酸化方法。

【請求項 5】 前記 H_2 ガス濃度は、5～33%の範囲内であることを特徴とする請求項 3 または 4 記載の被処理体の酸化方法。

【請求項 6】 前記プロセス温度は 800～1000℃の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の被処理体の酸化方法。

【請求項 7】 前記窒化膜は、前記酸化処理により前記窒化膜の表面が酸化される厚さに見合った厚さ分だけ予めその厚さが大きく形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の被処理体の酸化装置。

【請求項 8】 前記窒化膜は、シリコン窒化膜 (SiN) であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の被処理体の酸化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体ウエハ等の被処理体の表面の窒化膜に対して酸化処理を施して酸化膜を形成する被処理体の酸化方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

一般に、半導体集積回路を製造するためにはシリコン基板等よりなる半導体ウエハに対して、成膜処理、エッチング処理、酸化処理、拡散処理、改質処理等の各種の処理が行なわれる。上記各種の処理の中で、例えば酸化処理を例にとれば、この酸化処理は、単結晶或いはポリシリコン膜の表面等を酸化する場合、金属膜を酸化処理する場合等が知られており、特に、ゲート酸化膜、キャパシタや不揮発性メモリのフローティングゲートの絶縁膜等を形成する時に主に用いられる。

【0003】

この酸化処理を行なう方法には、圧力の観点からは、略大気圧と同等の雰囲気下の処理容器内で行なう常圧酸化処理方法と真空雰囲気下の処理容器内で行なう減圧酸化処理方法とがあり、また、酸化に使用するガス種の観点からは、例えば水素と酸素とを外部燃焼装置にて燃焼させることによって水蒸気を発生させてこの水蒸気を用いて酸化を行なうウェット酸化処理方法（例えば特開平3-140453号公報等）と、オゾンのみ、或いは酸素のみを処理容器内へ流すなどして水蒸気を用いないで酸化を行なうドライ酸化処理方法（例えば特開昭57-1232号公報等）とが存在する。

ところで、最近にあっては、耐熱性、絶縁性等の特性に優れていることから、例えばSiN（シリコン窒化膜）に代表される窒化膜の上層に酸化膜、例えばSiO₂膜を積層した構造の絶縁膜構造が注目されている。

この種の絶縁膜構造を作成するには、一般には、シリコン基板等の表面に形成されているSiN膜上に熱CVD（Chemical Vapor Deposition）によりSiO₂を堆積させることにより作成していた。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

ところで、上記したような熱CVDにより形成したSiO₂膜にあつては、ウエハ面内における膜厚の均一性がそれ程良好でないのみならず、分子、或いは原子レベルでの膜構造がそれ程緻密な構造となっていないために、現在要求されている半導体集積回路の設計仕様に対して、膜質がそれ程良好ではない、といった問題があつた。

そこで、上記熱CVDによるSiO₂膜の成膜方法に代えて、SiN膜の表面を直接的に熱酸化して緻密な構造のSiO₂膜を形成する方法が、例えば特開 2 0 0 1 - 2 7 4 1 5 4 号公報等に提案されている。

上記公報の熱酸化方法は、チャンバ内に酸素ガスと水素ガスとを導入して両者を反応させ、この時発生する活性種によってSiN膜の表面を熱酸化するようになっている。

【0 0 0 5】

しかしながら、この種の熱酸化でSiO₂膜を形成する場合、良好な膜質や適正な膜厚を得るには、プロセス温度、プロセス圧力、水素ガスの濃度等のプロセス条件が非常に重要であり、上記公報で開示されているプロセス条件は、ウエハを1枚ずつ処理する、いわゆる枚葉式のチャンバに対応するものであつて、一度に複数枚のウエハを処理する、いわゆるバッチ式の熱処理装置に対しては直接的には適用することができない、といった問題があつた。

【0 0 0 6】

本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、窒化膜を熱酸化することにより膜質の良好な酸化膜及び窒化膜と酸化膜の積層構造を得ることが可能な被処理体の酸化方法を提供することにある。尚、本発明は、本出願人が先に特願 2 0 0 1 - 1 2 8 3 5 0 号で提案した発明の応用発明である。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 に係る発明は、一度に複数枚の被処理体を収容できる処理容器内にて、表面に少なくとも窒化膜が露出している被処理体の表面を酸化する酸化方法において、真空雰囲気下にて水酸基活性種と酸素活性種とを主体として用いると共

に、プロセス圧力を 133 Pa 以下に設定し、且つプロセス温度を 400℃以上に設定して前記酸化を行なうようにしたことを特徴とする被処理体の酸化方法である。

これにより、複数枚の被処理体の表面の窒化膜を酸化するに際して、面間均一性が高く維持されて、しかも膜質の良好な酸化膜を得ることが可能となる。

【0008】

この場合、例えば請求項 2 に規定するように、前記酸素活性種と前記水酸基活性種とを発生させるために、前記処理容器内に酸化性ガスと還元性ガスとをそれぞれ異なるガス供給系より別々に導入する。

また、例えば請求項 3 に規定するように、前記酸化性ガスは O_2 と N_2O と NO と NO_2 よりなる群から選択される 1 つ以上のガスを含み、前記還元性ガスは H_2 ガスよりなり、前記処理容器内の H_2 ガスの濃度は 40% 以下である。

また、例えば請求項 4 に規定するように、前記被処理体の表面は、窒化膜とシリコンが共に露出している。

【0009】

また、例えば請求項 5 に規定するように、前記 H_2 ガス濃度は、5～33% の範囲内である。

また、例えば請求項 6 に規定するように、前記プロセス温度は 800～1000℃ の範囲内である。

また、例えば請求項 7 に規定するように、前記窒化膜は、前記酸化処理により前記窒化膜の表面が酸化される厚さに見合った厚さ分だけ予めその厚さが大きく形成されている。

また、例えば請求項 8 に規定するように、前記窒化膜は、シリコン窒化膜 (SiN) である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明に係る被処理体の酸化方法の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。

図 1 は本発明に係る酸化方法を実施するための被処理体の酸化装置の一例を示

す構成図である。ここでは酸化性ガスとして酸素 (O_2) を用い、還元性ガスとして水素 (H_2) を用いる場合を例にとって説明する。

この酸化装置 2 は、内筒 4 と外筒 6 とよりなる石英製の 2 重管構造の縦型の所定の長さの処理容器 8 を有している。上記内筒 4 内の処理空間 S には、被処理体を保持するための支持手段としての石英製のウエハポート 10 が収容されており、このウエハポート 10 には被処理体としての半導体ウエハ W が所定のピッチで多段に保持される。尚、このピッチは、一定の場合もあるし、ウエハ位置によって異なっている場合もある。

【0011】

この処理容器 8 の下方を開閉するためにキャップ 12 が設けられ、これには磁性流体シール 14 を介して貫通する回転軸 16 が設けられる。そして、この回転軸 16 の上端に回転テーブル 18 が設けられ、このテーブル 18 上に保温筒 20 を設け、この保温筒 20 上に上記ウエハポート 10 を載置している。そして、上記回転軸 16 は昇降可能なポートエレベータ 22 のアーム 24 に取り付けられており、上記キャップ 12 やウエハポート 10 等と一体的に昇降可能にしており、ウエハポート 10 は処理容器 8 内へその下方から挿脱可能になされている。尚、ウエハポート 10 を回転せずに、これを固定状態としてもよい。

上記処理容器 8 の下端開口部は、例えばステンレス製のマニホールド 26 が接合されており、このマニホールド 26 には、流量制御された酸化性ガスと還元ガスを処理容器 8 内へ導入するための酸化性ガス供給系 28 と還元性ガス供給系 30 がそれぞれ個別に設けられている。

【0012】

具体的には、まず、上記酸化性ガス供給系 28 は、上記マニホールド 26 を貫通して設けられる酸化性ガスノズル 32 を有しており、このノズル 32 には途中に例えばマスフローコントローラのような流量制御器 34 を介設したガス供給路 36 が接続される。そして、このガス供給路 36 には、酸化性ガスとしてここでは例えば酸素を貯留する酸化性ガス源 38 が接続されている。

また、上記還元性ガス供給系 30 は、同様に上記マニホールド 26 を貫通して設けられる還元性ガスノズル 40 を有しており、このノズル 40 には途中に例えば

マスフローコントローラのような流量制御器 42 を介設したガス供給路 44 が接続される。そして、このガス供給路 44 には、還元性ガスとしてここでは例えば水素を貯留する還元性ガス源 46 が接続されている。

【0013】

従って、上記各ノズル 32、40 より供給された各ガスは、内筒 4 内の処理空間 S であるウエハの収容領域を上昇して天井部で下方へ折り返し、そして内筒 4 と外筒 6 との間隙内を流下して排出されることになる。また、外筒 6 の底部側壁には、排気口 50 が設けられており、この排気口 50 には、排気路 52 に真空ポンプ 54 を介設してなる真空排気系 56 が接続されており、処理容器 8 内を真空引きするようになっている。ここで処理空間 S としてのウエハの収容領域と各ガスの導入位置との間の距離 H1、具体的にはウエハの収容領域の下端部、すなわちウエハポート 10 の下端部と各ノズル 32、40 の先端のガス出口との間の距離 H1 は所定の距離だけ離間されている。このように距離 H1 を設けた第 1 の理由は、この距離 H1 の長さを各ガスが上昇する間に、加熱ヒータ 62 により加熱されてホットウォール状態になされた処理容器 8 からの放熱により、上記各ガスを予備的に加熱させるためである。また、第 2 の理由は、距離 H1 の長さに亘って両ガスが上昇する際に、これらの両ガスを良好に混合させるためである。

【0014】

従って、上記距離 H1 は、ウエハの収容領域（処理空間 S）における温度分布に悪影響を与えないで、且つ導入された酸化性ガスと還元性ガスとの混合を十分に行う得る長さ、例えば 100 mm 以上、好ましくは 300 mm 以上に設定する。また、処理容器 8 の外周には、断熱層 60 が設けられており、この内側には、加熱手段として加熱ヒータ 62 が設けられて内側に位置するウエハ W を所定の温度に加熱するようになっている。

ここで、処理容器 8 の全体の大きさは、例えば成膜すべきウエハ W のサイズを 8 インチ、ウエハポート 10 に保持されるウエハ枚数を 150 枚程度（製品ウエハを 130 枚程度、ダミーウエハ等を 20 枚程度）とすると、内筒 4 の直径は略 260～270 mm 程度、外筒 6 の直径は略 275～285 mm 程度、処理容器 8 の高さは略 1280 mm 程度である。

【0015】

また、ウエハWのサイズが12インチの場合には、ウエハポート10に保持されるウエハ枚数が25～50枚程度の場合もあり、この時、内筒4の直径は略380～420mm程度、外筒6の直径は略440～500mm程度、処理容器8の高さは略800mm程度である。そして、ウエハポート10の高さH2は、ウエハ枚数に依存し、例えば200～1000mm程度の範囲内となる。尚、これらの数値は単に一例を示したに過ぎない。

尚、図中、64はキャップ12とマニホールド26との間をシールするリング等のシール部材であり、66はマニホールド26と外筒6の下端部との間をシールするリング等のシール部材である。

【0016】

次に、以上のように構成された酸化装置を用いて行なわれる本発明方法について説明する。

まず、未処理の多数枚の例えばシリコン基板よりなる半導体ウエハWをウエハポート10に所定のピッチで多段に保持させ、この状態でポートエレベータ22を上昇駆動することにより、ウエハポート10を処理容器8内へその下方より挿入し、処理容器8内を密閉する。この処理容器8内は予め予熱されており、また、例えば半導体ウエハWの表面は酸化処理の対象となる窒化膜、例えばシリコン窒化膜(SiN)が少なくとも前工程にて形成されて、この窒化膜の表面が露出されている。また、表面構成にとっては、窒化膜とシリコン表面とが混在して露出している場合もある。

【0017】

上述のようにウエハWが挿入されたならば、加熱ヒータ62への供給電圧を増加してウエハWを所定のプロセス温度まで昇温すると共に、真空排気系56により処理容器8内を真空引きする。

そして、これと同時に酸化性ガス供給系28の酸化性ガスノズル32から流量制御された酸素を処理容器8内へ導入すると共に、還元性ガス供給系30の還元性ガスノズル40から流量制御された水素を処理容器8内へ導入する。

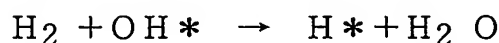
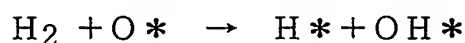
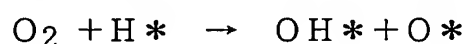
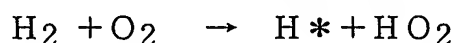
このように、処理容器8内へ別々に導入された酸素と水素はこの処理容器8内

を上昇しつつウエハWの直近で水素の燃焼反応を生じて、ウエハのシリコン窒化膜の表面、或いはシリコン窒化膜とシリコンとが表面に露出している場合にはシリコン窒化膜とシリコンの各表面を酸化することになる。この時の酸化プロセス条件は、ウエハ温度が400℃以上、例えば400～1000℃の範囲内、好ましくは下層の素子の耐熱性等を考慮して800～1000℃の範囲内、圧力は133Pa（1Torr）以下である。また、水素ガスの濃度（H₂ 濃度）は、供給ガスの総量に対して40%以下の濃度となるように設定する。

【0018】

これにより、酸化レートのある程度高く維持しつつ、酸化膜の面内均一性と膜質の特性とを共に大幅に向上させることが可能となる。

このように、減圧雰囲気下にて水素と酸素とを別々に処理容器8内へ導入することにより、ウエハWの直近にて以下のような水素の燃焼反応が進行すると考えられる。尚、下記の式中において*印を付した化学記号はその活性種を表す。



【0019】

このように、H₂ 及びO₂ を別々に処理容器8内に導入すると、水素の燃焼反応過程中においてO*（酸素活性種）とOH*（水酸基活性種）とH₂O（水蒸気）が発生し、これらによりウエハ表面の酸化が行なわれる。この場合、酸化膜の膜質の特性や膜厚の面内均一性及び面間均一性が改善された理由は、特に上記O*とOH*の両活性種が大きく作用するものと考えられる。換言すれば、上述のような従来方法よりはプロセス圧力が遥かに低い真空雰囲気下にて酸化処理を行なうようにしたので、H₂ ガスとO₂ ガスが処理容器8内を上昇しつつ上記した一連の化学反応式で示す反応が徐々に進むので、ウエハWのどの高さ位置においても過不足のない状態でH₂Oが存在するような状態となり、このため酸化反応がウエハWのどの高さ位置においても略均等に行われ、この結果、特に膜厚の面間均一性も向上させることが可能となる。すなわち、上述のようにプロセス圧

力を 133 Pa 以下に設定して従来方法よりもかなり低く設定することにより、酸素と水素基の活性種の寿命が共に長くなり、従って、この活性種が高さ H_2 の処理空間 S に沿って流れる際に途中であまり消滅することなく、酸化反応に寄与しつつ上昇することになり、よって膜厚の面間均一性も向上する。

【0020】

また、ここでは H_2 ガスと O_2 ガスとを直接的に処理空間 S に供給するのではなく、その下端部より距離 H_1 だけ離れた所に供給するようにしているので、両ガスが距離 H_1 の長さを上昇する間に、両ガスが十分に混合され、また、この距離 H_1 の長さを上昇する間に、加熱ヒータ 62 により、或いは加熱ヒータ 62 により加熱されてホットウォール状態になった処理容器 8 からの熱により予備加熱されるので、これらの両ガスの活性化を促進することができる。

ここで、半導体ウエハ W の表面に形成されているシリコン窒化膜 (SiN) やシリコン表面が熱酸化されてシリコン酸化膜 (SiO_2) が形成される状況について説明する。

【0021】

図 2 は半導体ウエハの表面の全面がシリコン窒化膜により覆われている場合の状態を示し、図 3 は半導体ウエハの表面にシリコン窒化膜とシリコンとが共に露出している場合の状態を示している。図 2 に示す場合には、例えば不揮発性メモリのフローティングゲートの絶縁膜等として用いられる、 $SiO_2-SiN-SiO_2$ の積層構造 (ONO の 3 層構造) を製造する時の途中の工程として利用される。また、図 3 に示す場合には、ウエハ表面にスタック状 (突状) にシリコン層の突部 70 が複数存在し、その突部 70 の上面にシリコン窒化膜 (SiN) が形成されており、例えばシャロウトレンチ用のパターンとなっている。

【0022】

本発明のように、酸化処理のために水酸基活性種と酸素活性種とを主体として用いることにより、従来の O_2 を使ったドライ酸化や H_2O を使うウェット酸化よりも遥かに強い酸化力を示し、このため、シリコン窒化膜 (SiN) 中の窒素 (N) を抜き取って、そこに酸素 (O) が入り込むことによって酸化が進んで行き、 SiO_2 膜が形成される。この場合、シリコンが表面に露出していれば、当

然のこととしてこのシリコンも酸化されて SiO_2 膜が形成される。

図2に示す場合は、シリコン窒化膜の表面が酸化されてシリコン酸化膜(SiO_2)が次第に形成されていく状況を示している。図2中において、シリコン窒化膜は、厚さ Δt に相当する量だけ酸化されてシリコン酸化膜が形成されている。この時、シリコン窒化膜よりもシリコン酸化膜の方が分子レベルでの密度が小さいので、全体の厚みが酸化前よりも増加している。また、この酸化処理によって減少するシリコン窒化膜の厚さ Δt は、当然のこととして酸化時間に依存する。

図4は熱酸化時のシリコン窒化膜とシリコン酸化膜の厚さの変化を示すグラフである。ここでは、厚さが148 nmのシリコン窒化膜を本発明方法で熱酸化した時の両膜厚の変化を示しており、最大103分まで行った。この時のプロセス条件は、温度は1000℃、圧力は47 Pa、 H_2 濃度(全供給ガス量に対する H_2 ガスの供給量)は10%である。このグラフから明らかなように、熱酸化時間が長くなるに従って、シリコン窒化膜が酸化されるので、この厚さは小さくなり、代わりに熱酸化により発生したシリコン酸化膜の膜厚が次第に大きくなって行く。この時の酸化のレートはプロセス条件によって異なるのは勿論である。

【0023】

このように、シリコン窒化膜の膜厚は、その表面が次第に酸化されて小さくなって行くので、例えば図2に示したような、いわゆるONO3層構造を形成する場合にのように、最終的に集積回路素子が製造された時に維持されるべきシリコン窒化膜の膜厚の目標値よりも、厚さ Δt だけ製造途中ではシリコン窒化膜の厚さを余分に厚く形成しておく。すなわち、図2中において、酸化前のシリコン窒化膜の厚さは、熱酸化される厚さ Δt に見合った厚さ分だけ、設計値よりも予めその厚さを大きく形成しておく。

【0024】

< H_2 濃度の依存性>

H_2 濃度の依存性について評価を行ったので、その評価結果について説明する。

図3に戻って、いわゆるスタック構造のようにシリコン窒化膜とシリコンとが

表面に露出している場合には、シリコン窒化膜とシリコン層の各表面にシリコン酸化膜 72 が形成される。ここでシリコン窒化膜上に形成されるシリコン酸化膜の厚さ D_1 と、シリコン層上に形成されるシリコン酸化膜の厚さ D_2 は、プロセス条件によって異なる場合が生ずる。

図 5 及び図 6 は H_2 濃度を変更した時の Si 上及び SiN 上における SiO_2 膜の膜厚依存性を示すグラフであり、図 5 は横軸に H_2 濃度を縦軸に SiO_2 膜の膜厚をそれぞれ取っており、図 6 は横軸に Si 上の SiO_2 膜の膜厚を、縦軸に SiN 上の SiO_2 膜の膜厚をそれぞれ取っている。図 5 に示す場合のプロセス条件は、温度が $900^{\circ}C$ 、圧力が $47 Pa$ 、プロセス時間が 20 分である。また、図 6 に示す場合のプロセス条件は、プロセス温度が $1000^{\circ}C$ 、圧力が $47 Pa$ である。

【0025】

まず、図 5 に示すように、 H_2 濃度を 5～80% 程度まで次第に増加した場合、 Si 上の SiO_2 膜も SiN 上の SiO_2 膜も共に、膜厚（成膜レート）は次第に増加して H_2 濃度が略 40% をピークとして減少に転じている。従って、 SiO_2 膜の成膜レートを考慮した場合には、 H_2 ガスの使用量が少なくて済むことから、 H_2 濃度（ H_2 ガスの濃度）は 40% 以下に設定するのがよいことが判明する。

更に、 SiN 上の SiO_2 膜の膜厚と Si 上の SiO_2 膜の膜厚の差 Δm （図 3 及び図 5 参照）は、 H_2 濃度が少ない程小さく、 H_2 濃度が大きくなる程大きくなっている。この点に関して、図 6 において、 H_2 濃度が大きくなる程、両膜厚の比が 1:1 となる 45 度方向の点線 74 から遠く離れていることから判る。

【0026】

ここでプロセス条件としては、より緻密な膜質の優れたシリコン酸化膜を得るには、シリコンに対する酸化力とシリコン窒化膜に対する酸化力を比較した場合、シリコン窒化膜に対する酸化力が相対的に大きい方が望ましい。換言すれば、上記膜厚の差 Δm がより小さい方が望ましいので、上記 H_2 濃度は、膜厚の差 Δm がより小さい範囲、すなわち好ましくは 5～33% の範囲内がよく、更に好ま

しくは5～10%の範囲が非常に優れていることが判明する。このようにH₂濃度をより小さくすることにより、活性種によって作られる緻密で且つ膜質の良好なSiO₂膜の占める割合を大きくすることができる。

【0027】

また更に、前述したように図3に示すようなスタック構造の表面にSiO₂膜を形成する際には、膜厚D1と膜厚D2とをできるだけ同じとなるようにしてこの部分に段差が生ずるのを防止する必要があることから、この点からもH₂濃度が少ない方がよく、好ましくは5～33%の範囲内、より好ましくは5～10%の範囲であることが確認できる。

【0028】

<プロセス圧力の依存性>

次に、シリコン窒化膜上に形成される酸化膜の厚さのプロセス圧力に対する依存性について検討したので、その評価結果について説明する。

図7はシリコン窒化膜上に形成される酸化膜の膜厚及びこの面内均一性のプロセス圧力に対する依存性を示すグラフ、図8はSi上に形成されるSiO₂膜の膜厚とSiN上に形成されるSiO₂膜の膜厚の圧力依存性を示すグラフである。尚、図7に示す膜厚のグラフには、面間均一性を併記してある。ここでグラフ中においてTOPはウエハポートの上段に位置したウエハを示し、CTRはウエハポートの中段に位置したウエハを示し、BTMはウエハポートの下段に位置したウエハを示す。また、プロセス条件は、図7ではプロセス温度が900℃、H₂ガス流量が0.6リットル/min、O₂ガス流量が1.2リットル/min、プロセス時間は60分である。図8ではプロセス温度が1000℃、H₂濃度が33%である。

【0029】

まず、図7に示すグラフから明らかなように、膜厚の面内均一性及び面間均一性ともに、プロセス圧力が低くなる程向上している。そして、今後、酸化プロセスにおいて必要になると予測される数値、すなわち面内均一性が略±0.8%で、且つ面間均一性が略±6%を満足するには、プロセス圧力を133Pa (1 Torr) 以下に設定する必要があることが判明した。

また、図8から明らかなように、プロセス圧力を133Paと47PaについてSi上のSiO₂膜とSiN上のSiO₂膜の膜厚を比較したところ、両膜厚の比は、プロセス圧力が133Paの近傍では略1:1（波線74）に近く、プロセス圧力が133Paよりも小さくなると、Si上のSiO₂膜の膜厚が比較的小さくなっている。従って、プロセス圧力が133Pa以下ならば、上述のように、バッチ処理において膜厚の面間均一性及び面内均一性を高く維持でき、しかも、必要な場合にはSi上に形成するSiO₂膜とSiN上に形成するSiO₂膜の膜厚比も適宜選択できることが判明する。

【0030】

<プロセス温度の依存性>

次に、シリコン窒化膜上に形成される酸化膜の厚さのプロセス温度に対する依存性について検討したので、その評価結果について説明する。

図9はプロセス温度とシリコン窒化膜上に形成されるシリコン酸化膜の膜厚との関係を示すグラフ、図10は温度を変化した時のSi上及びSiN上におけるSiO₂膜の膜厚依存性を示すグラフである。

図9に示す場合のプロセス条件は、圧力が47Pa、H₂濃度が33%、プロセス時間は20分である。図10に示す場合には、圧力が47Pa、H₂濃度が33%であり、950℃と1000℃の2種類の温度を設定した。

【0031】

図9に示すグラフから明らかなように、SiO₂膜は温度400℃にて膜厚が1nm程度できており、これより温度が上昇するに従って2次曲線的に膜厚が増加しており、1000℃において膜厚は15nmに達している。また、温度が400℃よりも低いと活性種が発生しないためにシリコン窒化膜を酸化することがほとんどできない。

従って、シリコン窒化膜を活性種で熱酸化してシリコン酸化膜を形成するためには、プロセス温度を400～1000℃の範囲内に設定する必要があることが判明する。特に、膜厚よりも求められる成膜レートを勘案すればプロセス温度は800～1000℃の範囲内に設定することが好ましい。

【0032】

特に、プロセス温度を 950℃と 1000℃に固定して Si 上に形成される SiO₂ 膜の膜厚と SiN 上に形成される SiO₂ 膜の膜厚をを比較したところ、図 10 に示すように略 3 : 4 ~ 2 : 3 の割合で Si 上の SiO₂ 膜の方が厚く形成される状態で、薄膜が形成されており、良好な結果が得られることが判明した。また、温度 750℃、800℃及び 850℃においても図 10 にて説明した実験と同様な実験を行ったところ、同様な結果を得ることが確認できた。

尚、以上の実施例では酸化性ガスとして O₂ ガスを用い、還元性ガスとして H₂ ガスを用いた場合を例にとって説明したが、酸化性ガスとしては O₂、N₂O、NO、NO₂ よりなる群から選択される 1 つ以上のガスを用いることができる。

【0033】

この場合にも、ウエハ表面の酸化反応には、前述したように還元性ガスの燃焼過程に生ずる酸素活性種と水酸基活性種が主として寄与することになる。また、ガスとして O₂ や H₂ 以外の上記ガスを用いた場合にも、ウエハ温度及びプロセス圧力などのプロセス条件は前述のように O₂ と H₂ とを用いた場合と略同様に設定すればよい。

また、本発明方法は、被処理体としては、半導体ウエハに限定されず、LCD 基板、ガラス基板等にも適用することができる。

【0034】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の被処理体の酸化方法によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。

複数枚の被処理体の表面の窒化膜を酸化するに際して、面間均一性が高く維持されて、しかも膜質の良好な酸化膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る酸化方法を実施するための被処理体の酸化装置の一例を示す構成図である。

【図 2】

半導体ウエハの表面の全面がシリコン窒化膜により覆われている場合の状態を示す図である。

【図 3】

半導体ウエハの表面にシリコン窒化膜とシリコンとが共に露出している場合の状態を示す図である。

【図 4】

熱酸化時のシリコン窒化膜とシリコン酸化膜の厚さの変化を示すグラフである。

【図 5】

H_2 濃度を変更した時の Si 上及び SiN 上における SiO_2 膜の膜厚依存性を示すグラフである。

【図 6】

H_2 濃度を変更した時の Si 上及び SiN 上における SiO_2 膜の膜厚依存性を示すグラフである。

【図 7】

シリコン窒化膜上に形成される酸化膜の膜厚及びこの面内均一性のプロセス圧力に対する依存性を示すグラフである。

【図 8】

Si 上に形成される SiO_2 膜の膜厚と SiN 上に形成される SiO_2 膜の膜厚の圧力依存性を示すグラフである。

【図 9】

プロセス温度とシリコン窒化膜上に形成されるシリコン酸化膜の膜厚との関係を示すグラフである。

【図 10】

温度を変化した時の Si 上及び SiN 上における SiO_2 膜の膜厚依存性を示すグラフである。

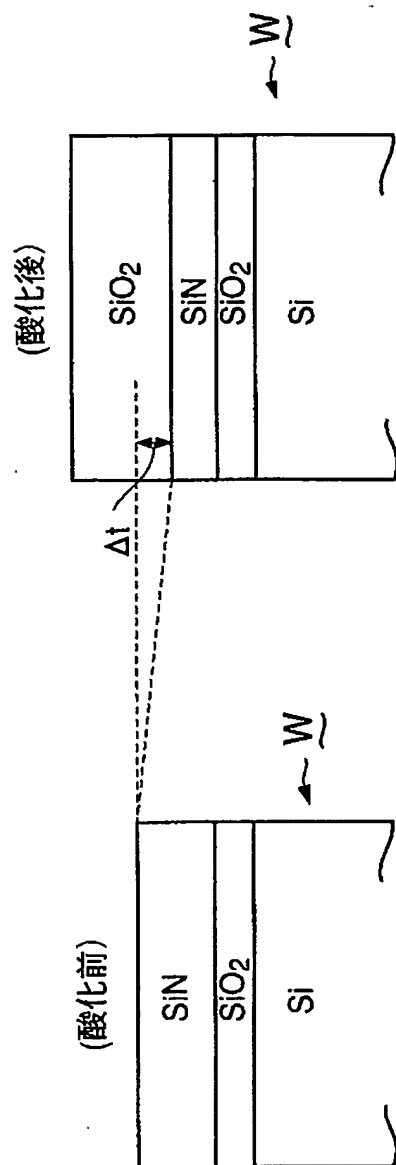
【符号の説明】

2 酸化装置

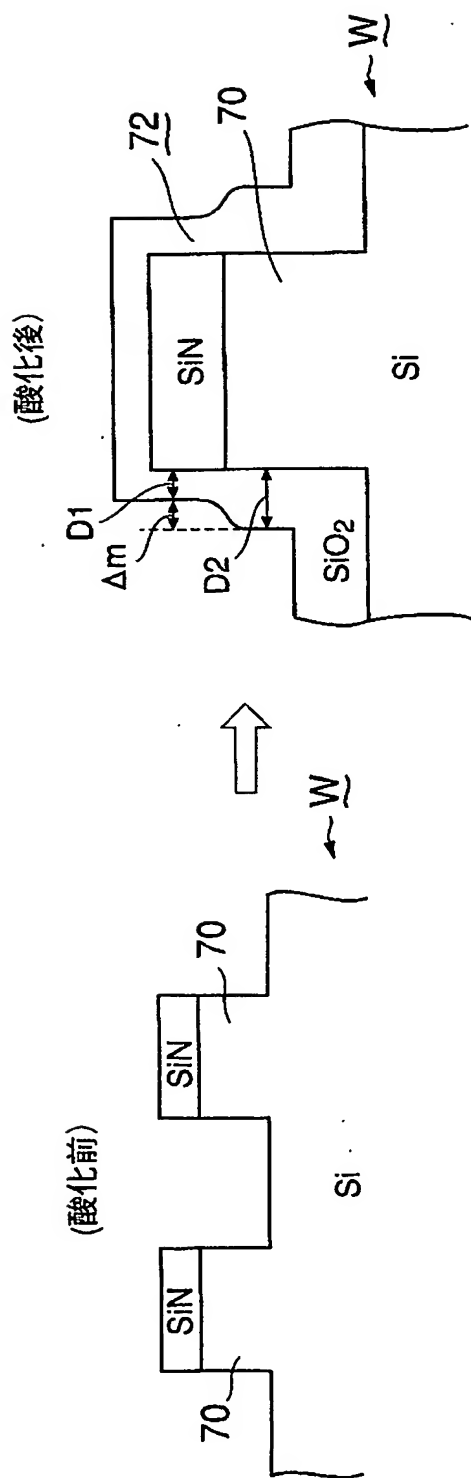
4 内筒

- 6 外筒
- 8 処理容器
- 1 2 支持手段（ウエハボート）
- 2 8 酸化性ガス供給系
- 3 0 還元性ガス供給系
- 3 2 酸化性ガスノズル
- 3 8 酸化性ガス源
- 4 0 還元性ガスノズル
- 4 6 還元性ガス源
- 5 6 真空排気系
- 6 2 加熱ヒータ（加熱手段）
- W 半導体ウエハ（被処理体）

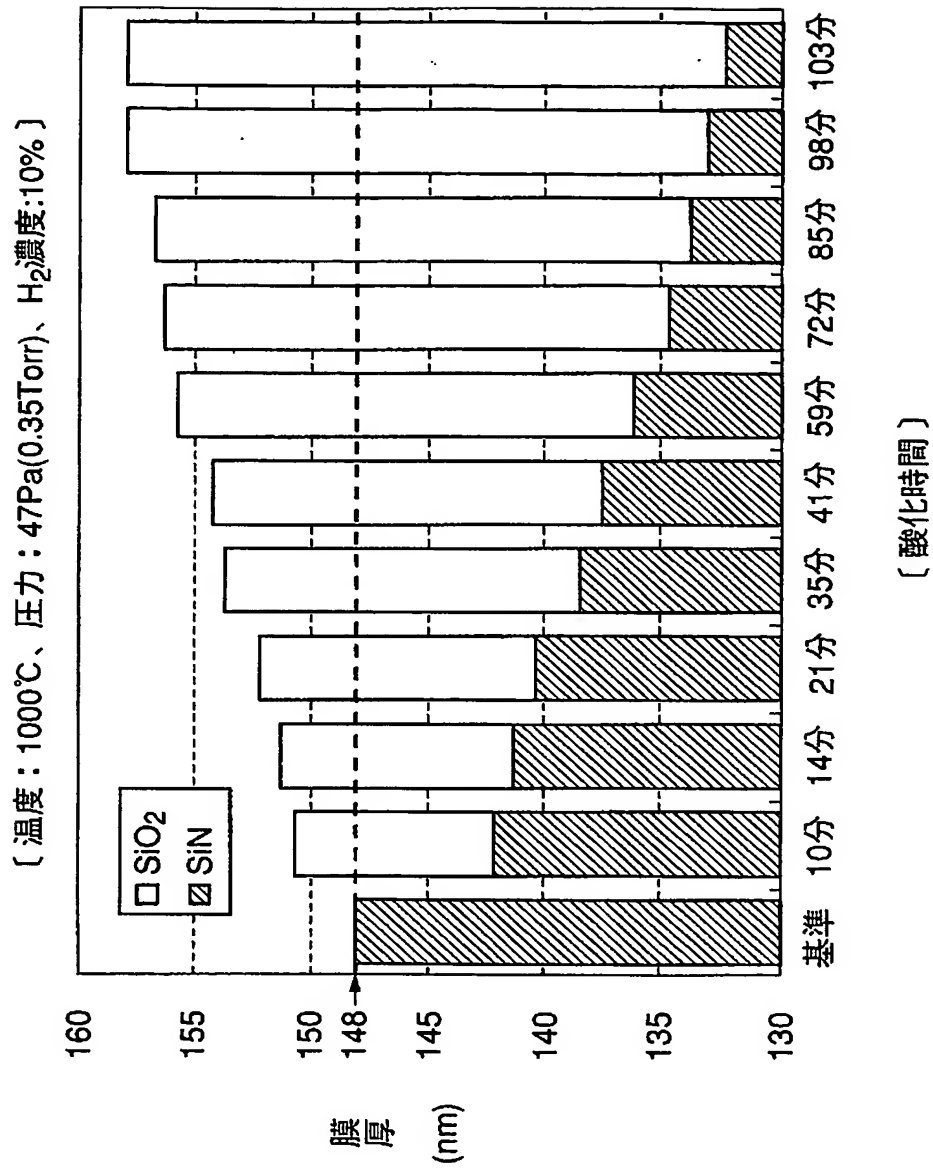
【図 2】



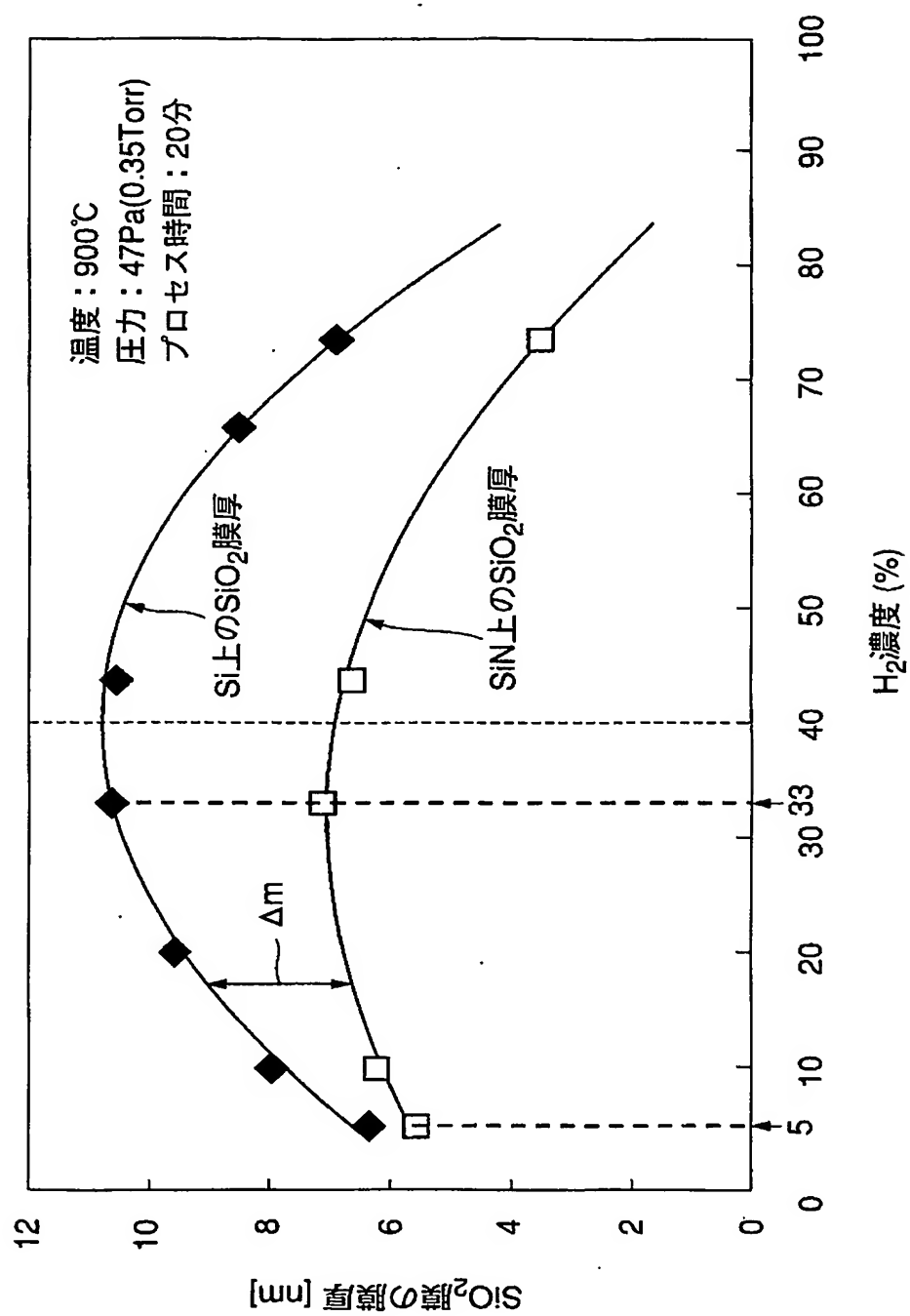
【図 3】



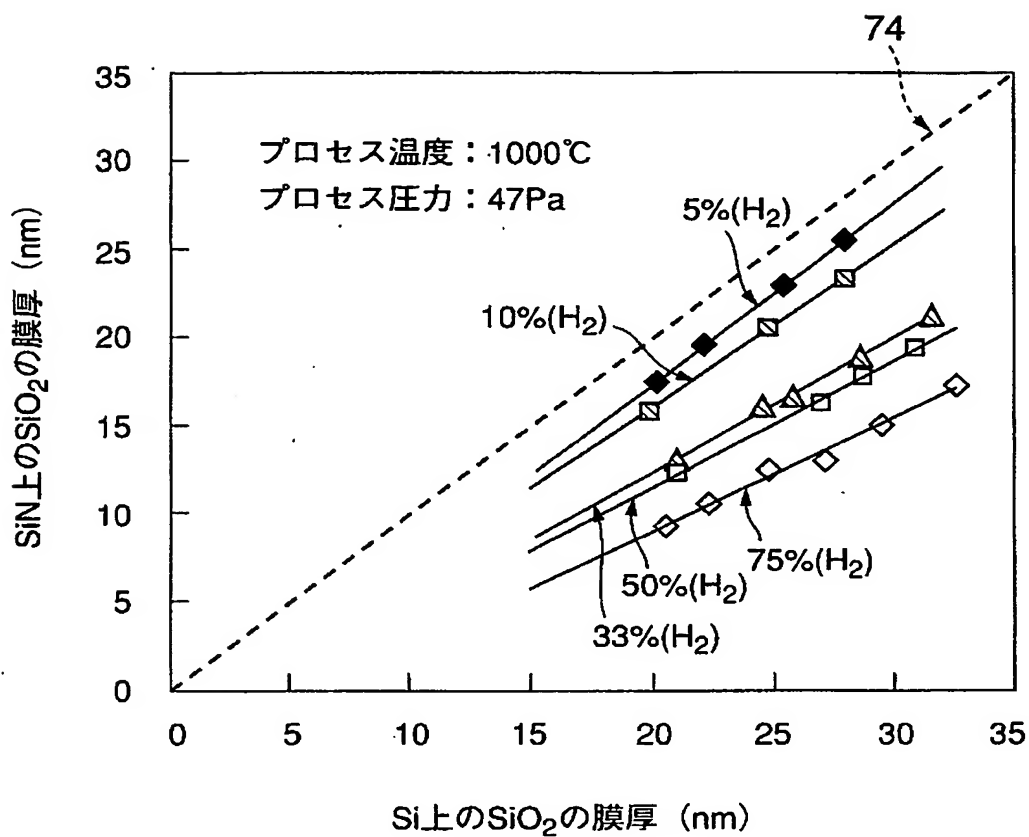
【図 4】



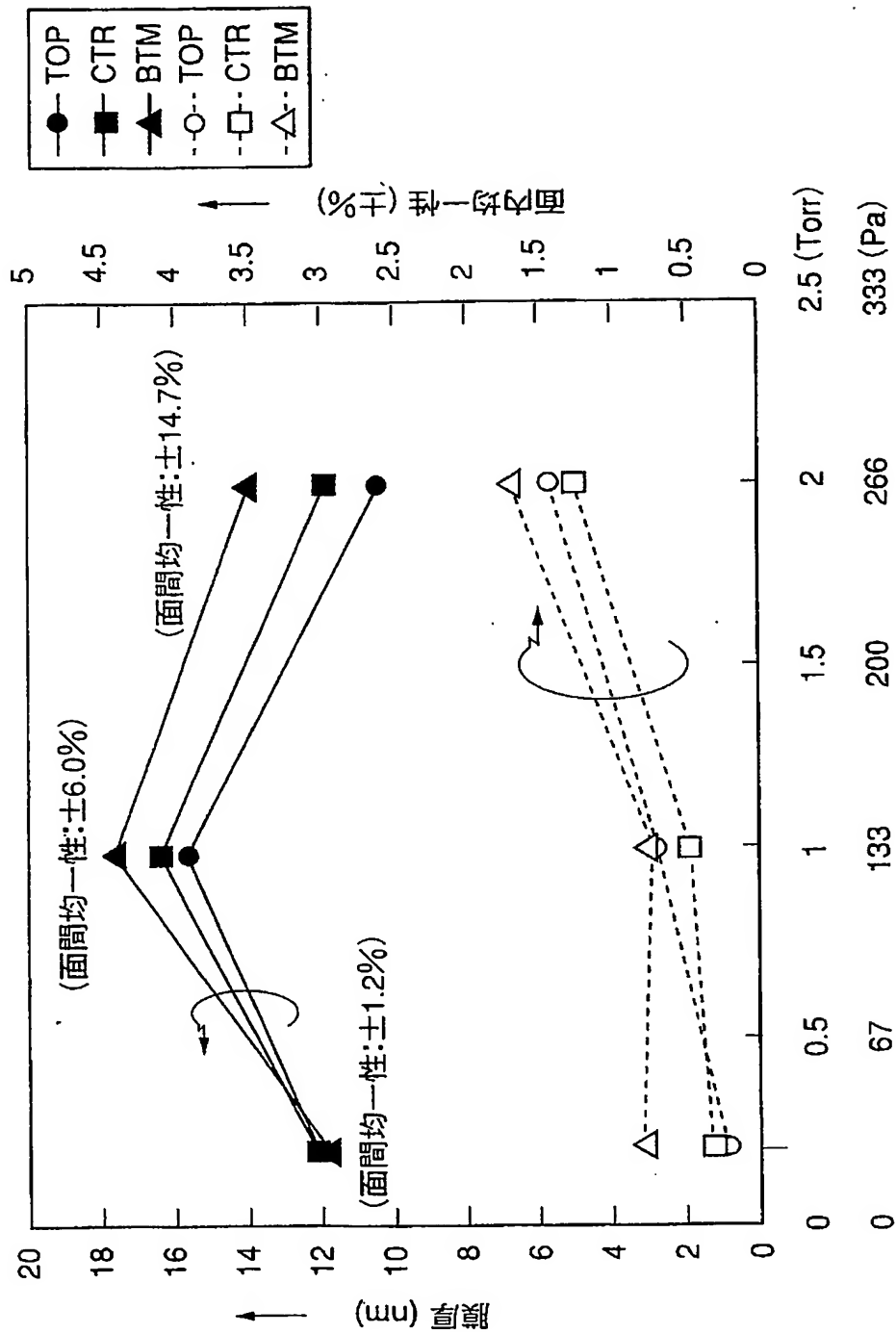
【図 5】



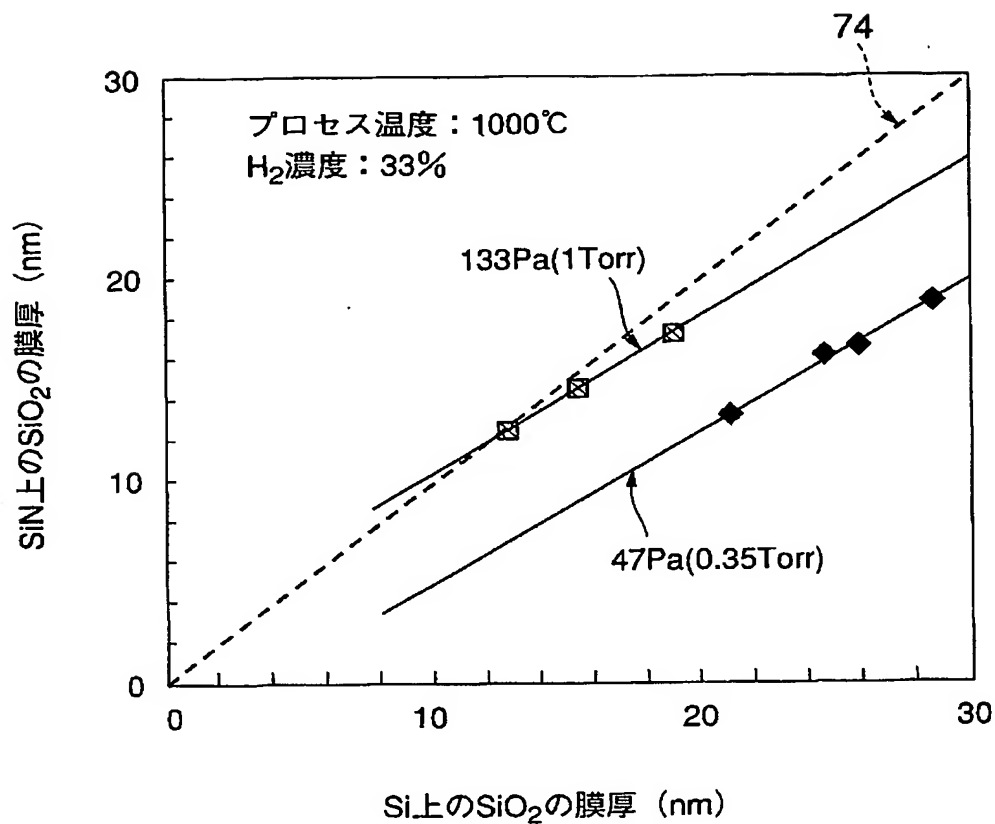
【図 6】



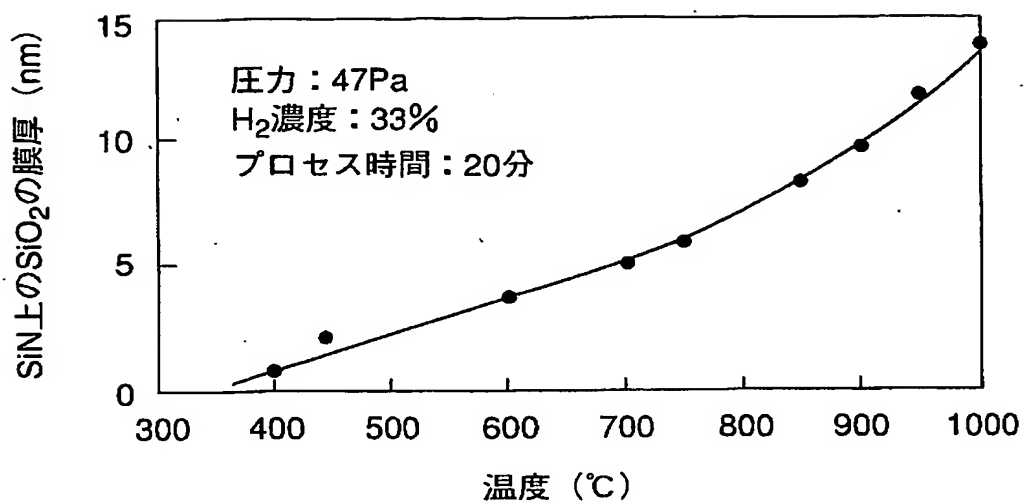
【図 7】



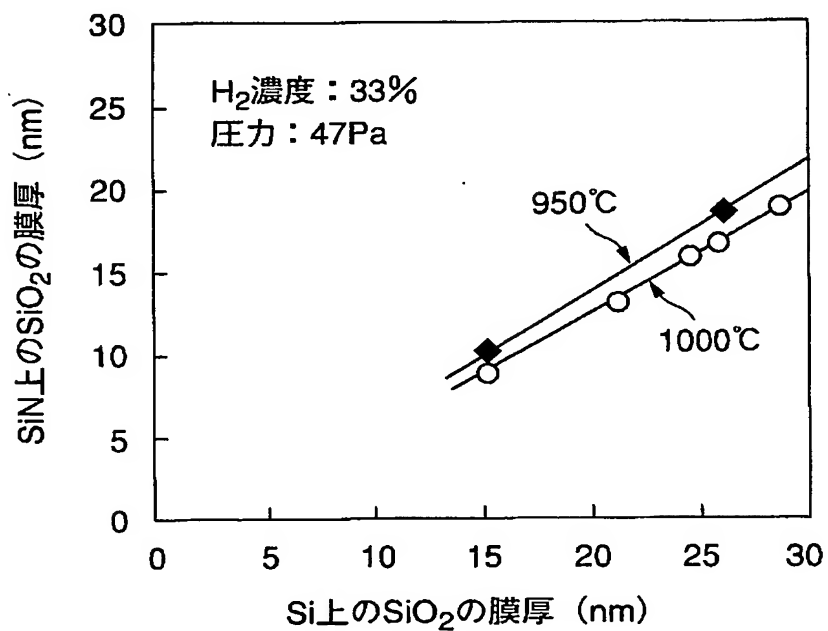
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 窒化膜を熱酸化することにより膜質の良好な酸化膜及び窒化膜と酸化膜の積層構造を得ることが可能な被処理体の酸化方法を提供する。

【解決手段】 一度に複数枚の被処理体Wを収容できる処理容器8内にて、表面に少なくとも窒化膜が露出している被処理体の表面を酸化する酸化方法において、真空雰囲気下にて水酸基活性種と酸素活性種とを主体として用いると共に、プロセス圧力を133Pa以下に設定し、且つプロセス温度を400℃以上に設定して前記酸化を行なう。これにより複数枚の被処理体の表面の窒化膜を酸化するに際して、面間均一性が高く維持されて、しかも膜質の良好な酸化膜を得る。

【選択図】 図2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-197671
受付番号	50200991158
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 7月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 7月 5日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 JPP021047
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2002-197671
【補正をする者】
 【識別番号】 000219967
 【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100090125
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 浅井 章弘

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東
京エレクトロン株式会社内

【氏名】 西田 辰夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東
京エレクトロン株式会社内

【氏名】 米川 司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東
京エレクトロン株式会社内

【氏名】 鈴木 啓介

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東
京エレクトロン株式会社内

【氏名】 佐藤 享

【その他】 出願依頼時に出願人の特許担当者の不注意により発明者
の記載を誤ったため。

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-197671
受付番号	50301142113
書類名	手続補正書
担当官	鈴木 夏生 6890
作成日	平成15年 7月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 7月 9日
【補正をする者】	
【識別番号】	000219967
【住所又は居所】	東京都港区赤坂五丁目3番6号
【氏名又は名称】	東京エレクトロン株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100090125
【住所又は居所】	神奈川県横浜市中区長者町5-75-1-112 0 浅井特許事務所
【氏名又は名称】	浅井 章弘

特願 2 0 0 2 - 1 9 7 6 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 1 9 9 6 7]

- | | |
|----------|-----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 4 年 9 月 5 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都港区赤坂 5 丁目 3 番 6 号 |
| 氏 名 | 東京エレクトロン株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 4 月 2 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 |
| 氏 名 | 東京エレクトロン株式会社 |